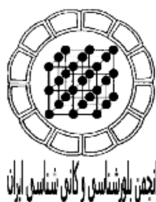
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران



انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و هفتم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۸، از صفحهٔ ۶۹۵ تا ۷۰۶

بررسی رشد بلورهای مونازیت و تامین عناصر خاکی نادر از کانی آپاتیت: مطالعه موردی در کانسار آهن-آپاتیت اسفوردی (شمال شرق بافق)

سارا ایران‌منش*[۱]، ابراهیم طالع فاضل[۲]، محمدرضا هزاره[۱]، افشین مجیدی[۱]

۱- پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور

۲- گروه آموزشی زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا همدان

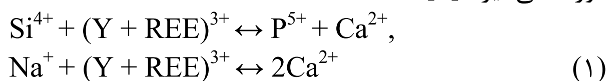
(دریافت مقاله:۹۷/۸/۲، نسخه نهایی: ۹۷/۱۱/۷)

چکیده: کانسار اسفوردی واقع در شمال شرق بافق و از مهمترین کانسارهای مگنتیت-آپاتیت در منطقه بوده که دارای کانه‌های عناصر خاکی نادر (REE Minerals) است. در این میان، کانی آپاتیت از نظر دارا بودن بودجه عنصری (بویژه REE)، پایداری در شرایط مختلف دما و فشار و تبادل‌های یونی در شرایط محیطی جدید، اهمیت دارد. همه این ویژگی‌ها باعث شده است تا کانی آپاتیت در طی دگرسانی گرمابی، رفتار ویژه‌ای در هستک‌زایی کانی مونازیت داشته باشد. بر پایه بررسی‌های سنگ نگاری و زمین‌شیمیایی، چهار نسل آپاتیت در این کانسار شناسایی شده که در هر نسل، مقدار عنصری با کاهش مقادیر عناصر خاکی نادر کل (∑REE) و افزایش عناصری چون Ca و P همراه است. در مقابل، افزایش مقدار REE، Na، F و تاحدی Cl درون سیال گرمابی سبب هستک‌زایی و رخداد دو نسل مونازیت شده است. بر اساس تصاویر الکترونی پس پراکنده (BSE)، مناطق تهی‌شده از عناصر Na، Si و REE در آپاتیت منطبق بر کانال‌های میکرونی، منافذ و ریزشکستگی‌هایی بوده که ادخال‌های مونازیت در آن شکل گرفته است. تشکیل مونازیت نسل اول و انحلال بعدی آن سبب تشکیل مونازیت‌های بین بلوری نسل دوم شده است.

واژه‌های کلیدی: *آپاتیت؛ مونازیت؛ عناصر خاکی نادر؛ کانسار آهن-آپاتیت اسفوردی؛ دگرسانی گرمابی.*

مقدمه

یکی از ویژگی‌های مهم آپاتیت ($Ca_5(PO_4)_3X$, (X = OH,Cl,F))، ظرفیت بالای آن برای تبادل‌های یونی درون شبکه بلوری و بصورت محلول جامد از عناصر مختلف است. برای مثال در جایگاه هالوژن‌ها ۱/۲CO_3 یا ۱/۲O، در جایگاه کلسیم عناصر Sr,Ba,Pb و Na و در جایگاه چهاروجهی فسفات نیز HPO_4, AsO_4, VO_4, SiO_4 و یا CO_3 می‌توانند جانشین شوند [۱]. نکته مهم دیگر در آپاتیت‌ها پیرامون جانشینی عناصر خاکی نادر (REE) در شبکه بلوری آن‌هاست. جایگیری عناصر خاکی نادر در اثر دو واکنش زیر صورت می‌گیرد [۲]:



$$Si^{4+} + (Y + REE)^{3+} \leftrightarrow P^{5+} + Ca^{2+},$$
$$Na^{+} + (Y + REE)^{3+} \leftrightarrow 2Ca^{2+} \qquad (۱)$$

کانی آپاتیت در اثر سیال‌های NaCl، KCl، $CaCl_2$ و H_2O و نیز انواع آبگین دربردارنده CO_2، HCl، H_2SO_4 و یا F دچار دگرسانی شیمیایی می‌شود. طی این دگرسانی، وجود کم‌تر از یک‌دهم درصد وزنی از عناصر خاکی نادر درون شبکه بلوری آپاتیت می‌تواند بودجه عنصری مورد نیاز برای تشکیل کانی‌های مونازیت، (Ce, LREE, Th)PO_4 و زنوتایم، (Y, HREE, Th) PO_4، را فراهم کند [۳]. بر پایه آزمایش‌های صورت گرفته توسط هارلو و همکاران [۳]، چنین کانی‌هایی در شرایط مختلف دما، فشار و ترکیب سیال و آپاتیت، می‌توانند در درون یا سطح آپاتیت در نتیجه انتقال جرمی بین سیال دگرسان کننده با آن بدون نیاز به منبع دیگری از عناصر خاکی نادر به وجود آیند. کانسار آهن-آپاتیت اسفوردی واقع در

*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۲۶۳۶۵۴۰۷۷۷، پست الکترونیکی: g_i.s_90@yahoo.com

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

۳۵ کیلومتری شمال‌شرق بافق (۱۵۵کیلومتری مرکز استان یزد) به عنوان غنی‌ترین ذخیره فسفات در ایران دارای پتانسیل بالایی از عناصر خاکی نادر (۱٫۵ تا ۲ درصد وزنی) است که آپاتیت به عنوان میزبان اصلی این عناصر محسوب می‌شود. نتایج تجزیه دستگاهی به روش‌های طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) و تجزیه نقطه‌ای به روش ریزپردازش الکترونی (EMPA) آپاتیت‌های اسفوردی در جدول‌های ۱ و ۲، آورده شده است. بطور کلی آپاتیت‌ها با بافت و ساخت‌های توده‌ای، برشی، رگه-رگچه‌ای و پراکنده در سنگ میزبان در همراهی و ارتباط با کانه‌های خاکی نادر چون مونازیت و آلانیت نمود دارند. در این مقاله، ضمن توصیف کانی‌شناسی آپاتیت‌ها، چگونگی تبادل‌های جرمی آن‌ها طی رخداد دگرسانی و چگونگی شکل‌گیری کانه‌های خاکی نادر مرتبط بررسی می‌شود.

زمین‌شناسی کانسار

کانسار اسفوردی میزبان توالی واحد آتشفشانی-رسوبی کامبرین (CVSU) تشکیل شده و در کمربند فلززایی کاشمر-کرمان واقع است (شکل۱). واحدهای زمین‌شناسی بر حسب جایگاه قرارگیری پهنه کانه‌دار، شامل پنج توالی سنگی فرودیواره، پهنه کانه‌دار، سنگ میزبان، فرادیواره و واحدهای نفوذی است. این توالی از قاعده به سمت راس به ترتیب شامل ماسه‌سنگ و شیل، سنگ آهک، توف‌های ریولیتی جوش‌خورده، پهنه کانه‌دار عدسی شکل (شامل نوارهای اکسید آهن و آپاتیت)، توف‌های ریولیتی جوش نخورده و انواع ماسه‌سنگی به همراه گنبدهای ریولیتی و واحدهای بازالتی است. توالی پهنه کانه‌دار اسفوردی از قاعده به سمت بالا شامل توف‌های ریولیتی جوش‌خورده، پهنه آهن‌دار، افق اصلی آپاتیت و سنگ میزبان دگرسان شده کلسیم-آمفیبول است که در آن فراوانی بلورهای آپاتیت به تدریج افزایش می‌یابد (شکل ۲). برشی‌شدن و گسلش در هر دو پهنه کانه‌دار مشهود بوده و بیشتر دگرسانی‌ها، هوازدگی و پراکندگی کانه‌ها وابسته به نواحی برشی شده و مرز بین دو واحد نام برده است. برپایه بررسی‌های صحرایی، بطور کلی رخنمون پهنه کانه‌دار در چهار بخش شامل (۱) پهنه کانه‌دار عدسی شکل دارای مگنتیت و آپاتیت، (۲) افق اصلی آپاتیت، (۳) نواحی دارای رگه‌های پراکنده از آپاتیت‌های ریزبلور و (۴) سنگ میزبان دگرسان شده کلسیم-آمفیبول دربردارنده رگچه‌های مگنتیت و هماتیت؛ نمود دارد (شکل۳).

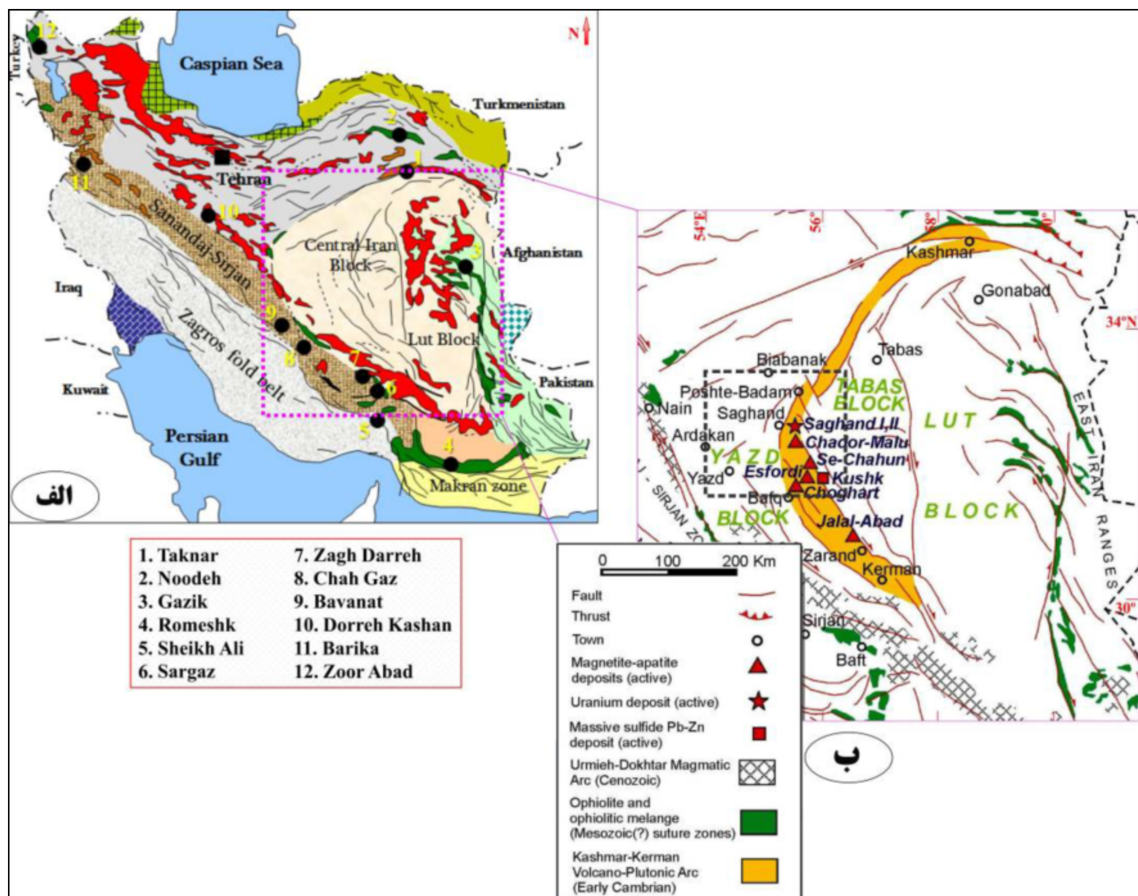
جدول ۱ نتایج تجزیه دستگاهی آپاتیت‌های نسل دوم و سوم به روش ICP-MS . داده ها بر حسب میانگین مقادیر هستند.

	ppm	عناصر	ppm	عناصر	ppm
∑REE	۱۱۵۸۱٫۳۰	Ho	۴۹٫۹	La	۳۹۲۸
∑LREE	۱۰۴۰۶	Er	۱۳۷	Ce	>۲۰۰۰
∑MREE	۸۵۵٫۸۰	Tm	۱۹٫۳	Pr	۸۲۵
∑HREE	۳۱۹٫۵۰	Yb	۱۰۲	Nd	۳۱۹۱
LREE/HREE	۳۲٫۵۷	Lu	۱۱٫۳	Sm	۴۶۲
		Y	>۱۰۰۰	Eu	۴۴٫۴
		Th	۱۰۷	Gd	۴۵۷
		U	۱۶٫۸	Tb	۵۸٫۴
		Th/U	۶٫۳۷	Dy	۲۹۶

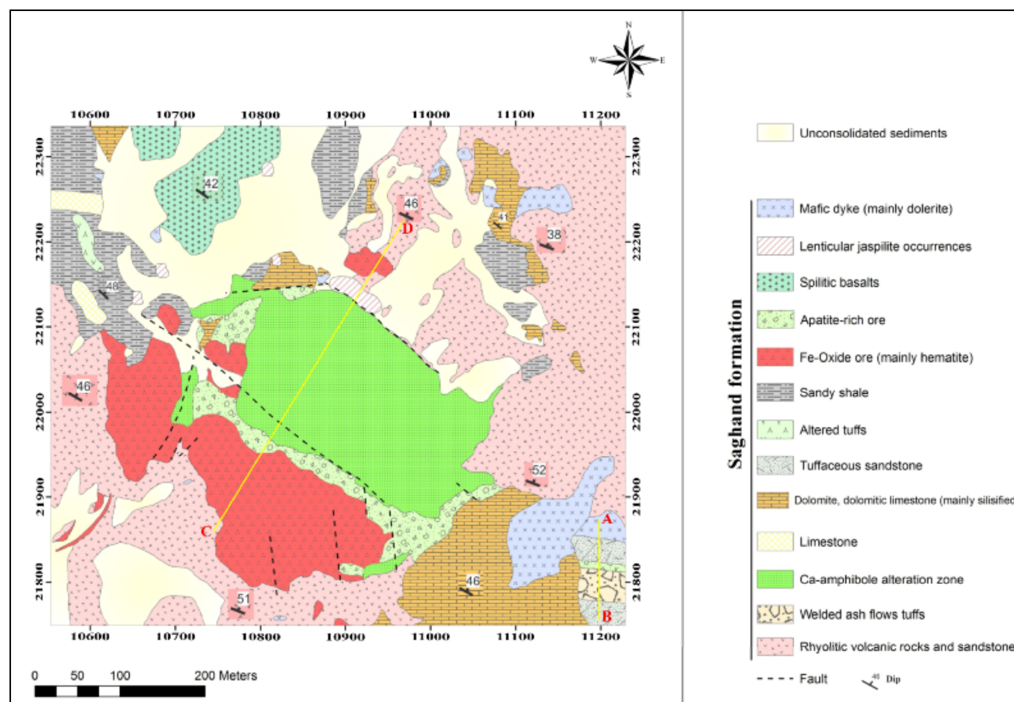
جدول۲ غلظت عناصر اصلی و برخی عناصر کمیاب در آپاتیت‌های نسل دوم (2nd) و سوم (3rd) با استفاده از روش EMPA.

عناصر	Wt.% (2^{nd})	Wt.% (3^{rd})	عناصر	Wt.% (2^{nd})	Wt.% (3^{rd})	عناصر	Wt.% (2^{nd})	Wt.% (3^{rd})
ZrO_2	۰٫۰۱	۰٫۰۱	MgO	۰٫۲۴	۸٫۲۴	SiO_2	۰٫۰۹	۱۱٫۴۸
V_2O_3	۰٫۱۶	۰٫۰۷	CaO	۳۴٫۴۳	۳۰٫۲۴	TiO_2	۰٫۵۳	۰٫۰۳
F	۱٫۱۷	۰٫۴۶	Na_2O	۰٫۰۸	۰٫۱۶	Al_2O_3	۰٫۰۸	۰٫۰۴
			K_2O	۰٫۰۱	۰٫۰۲	FeO	۳۲٫۰۹	۲۳٫۱۵
			P_2O_5	۲۷٫۹۲	۱۰٫۴۰	MnO	۰٫۰۱	۰٫۲۰

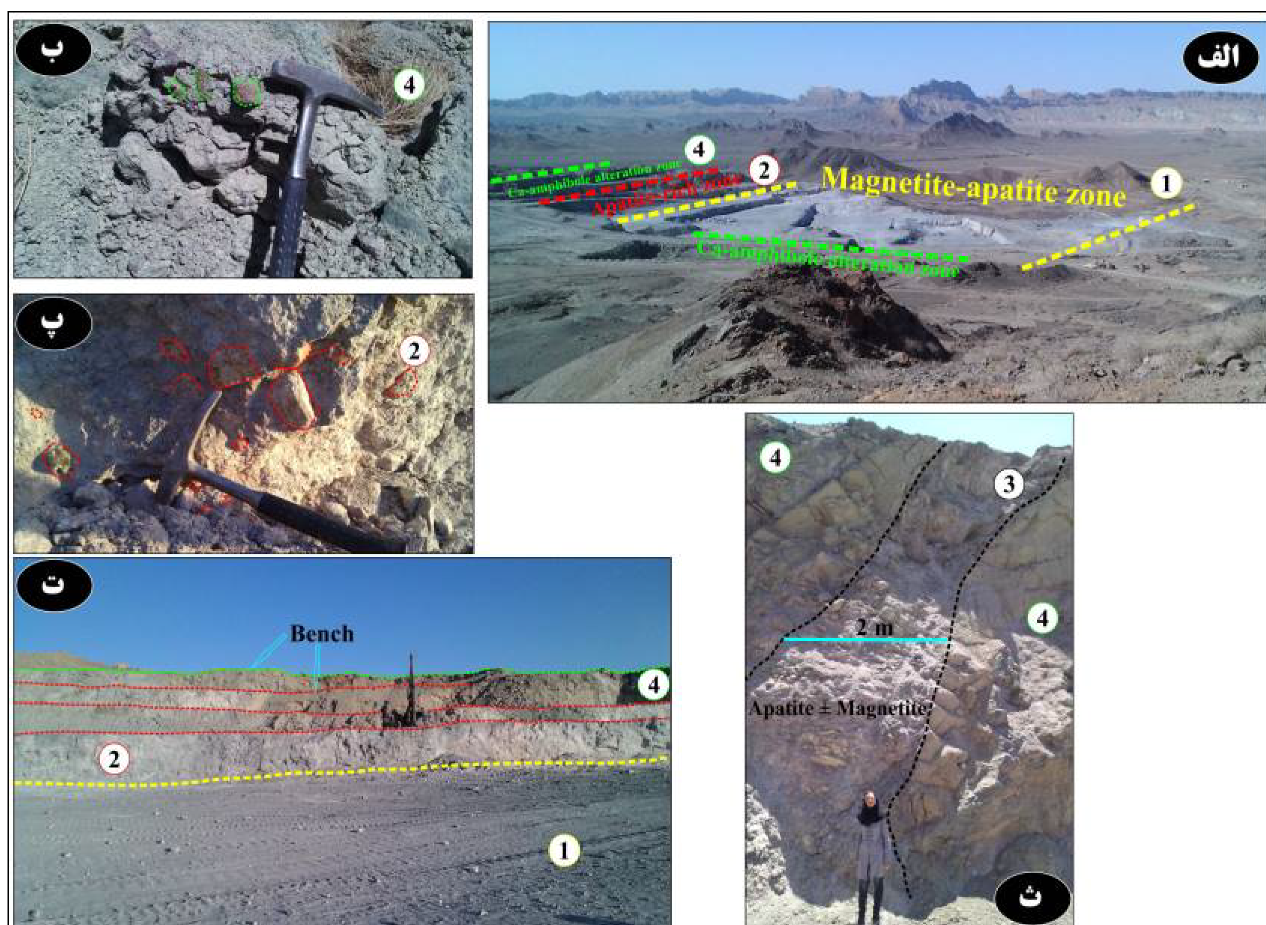
[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]



شکل۱ الف) نقشه ساده شده پهنه‌های ساختاری ایران [۴] و ب) نقشه ساختاری ایران مرکزی و کمربند فلززایی کاشمر-کرمان که کانسار آهن-آپاتیت در مرکز آن قرار دارد (برگرفته از مراجع [۶،۵]).



شکل۲ نقشه زمین‌شناسی کانسار اسفوردی؛ سازند ساغند به سن نئوپروتروزوئیک و رسوب‌های پوشاننده واحدها به سن کواترنری هستند (برگرفته از مرجع [۷]).



شکل ۳ رخنمون‌های متفاوت پهنه کانه‌دار؛ الف) تقسیم‌بندی پهنه کانه‌دار بر اساس چگونگی رخنمون پهنه‌های کانه‌دار (دید به سمت جنوب)، ب) بلورهای آپاتیت در پهنه شماره ۴، پ) بلورهای درشت آپاتیت در پهنه شماره ۲، ت) پله‌های گودال معدن و رخنمون پهنه‌ها در بخش معدن‌کاری شده (دید به سمت شرق) و ث) رگه‌های آپاتیت و مگنتیت در پله‌های شرقی گودال معدن.

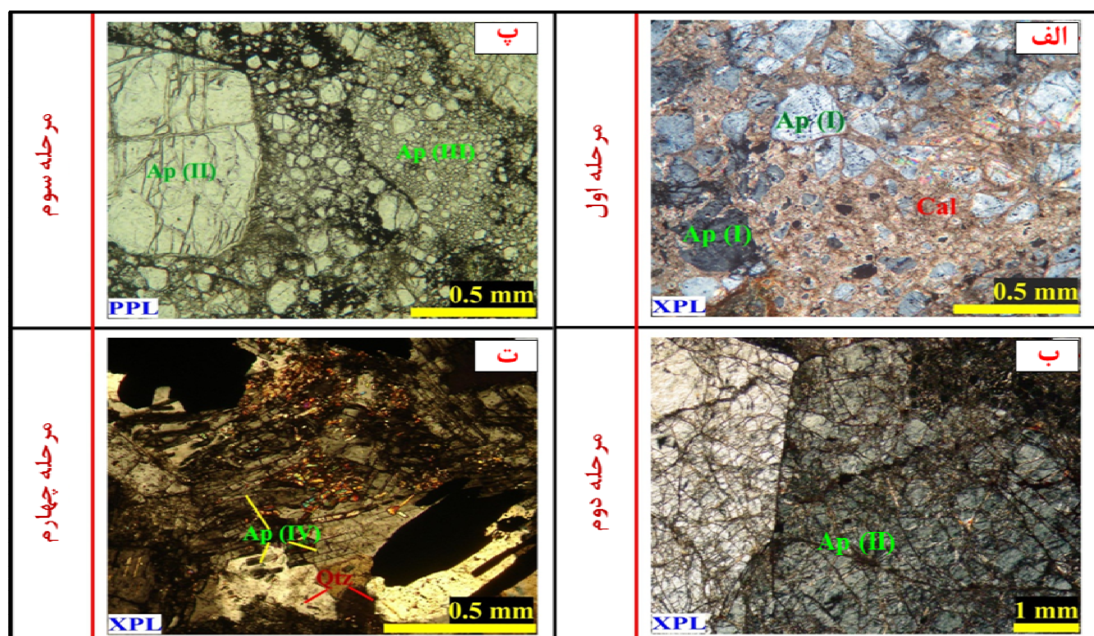
روش بررسی

به منظور پژوهش پیرامون آپاتیت‌های کانسار اسفوردی و چگونگی پراکندگی آن‌ها در منطقه، نخست بررسی‌های زمین‌شناسی بر توالی سنگی منطقه صورت گرفت و سپس براساس شناسایی نواحی کانه‌دار، از آپاتیت‌های وابسته به پهنه‌های برشی، رگه‌ها و نیز انواع توده‌ای آن‌ها نمونه‌برداری شد. جهت بررسی‌های میکروسکوپی، ۱۲ مقطع نازک و نازک صیقلی در سازمان زمین‌شناسی تهران تهیه شد. بلورهای آپاتیت به منظور انجام آزمایش‌های تجزیه دستگاهی ICP-MS نیز آماده شدند. تجزیه به روش ICP-MS در سازمان زمین‌شناسی کرج با حد آشکارسازی ppm ۰/۰۱ تا ۲۰۰۰ppm برای عناصر کمیاب و خاکی نادر انجام شد. تجزیه نقطه‌ای EMPA نیز در مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران توسط دستگاه Cameca SX100 صورت گرفت. برای این منظور، نخست مقاطع نازک صیقلی پوشش کربنی داده شده و سپس بلورهای آپاتیت با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت و شدت جریان پرتوی الکترونی برابر با $۲×۱۰^{-۸}$ نانوآمپر تجزیه شدند. پس از تجزیه دستگاهی بلورهای آپاتیت، از تعدادی از مقاطع نازک صیقلی تصاویر الکترونی پس پراکنده (BSE) تهیه و در آن‌ها روابط بین بلوری کانه‌ها در مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران بررسی شد. جهت بررسی رابطه آپاتیت‌ها و ادخال‌های موجود در آن‌ها، افزون بر انجام تجزیه‌های نقطه‌ای روبشی و تهیه نقشه‌های شیمی‌کانی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف پراش انرژی پرتو X (EDX) استفاده شد. برای این کار، مقاطع نازک صیقلی با عنصر طلا پوشش داده شدند. این آزمایش در سازمان زمین‌شناسی کرج و توسط دستگاه مدل ZIGMA/NP با ولتاژ kV ۱۵ صورت گرفت. حد حساسیت دستگاهی در این روش برابر با ۰/۱ درصد وزنی بوده است.

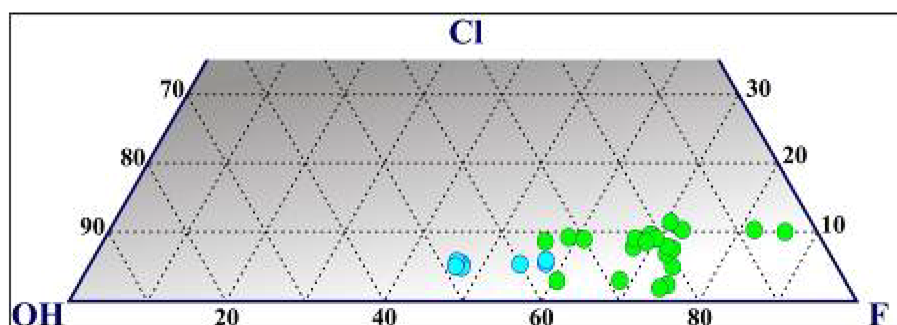
[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

کانی‌شناسی آپاتیت

ساختهای توده‌ای، برشی، رگه-رگچه‌ای و پراکنده از انواع متداول برونزد آپاتیت‌ها در منطقه اسفوردی هستند. بلورهای آپاتیت در ظاهر اغلب در یک راستا، بصورت منشوری، به رنگ صورتی تا عسلی و پرکننده فضاهای خالی موجود در سنگ میزبان هستند. آنها از نظر اندازه بلوری نیز از بسیار ریز بلور (چند میلی‌متر) تا انواع درشت بلور (تا ۱۰ سانتی‌متر) دیده می‌شوند. براساس بررسی‌های میکروسکوپی، ۴ نسل آپاتیت قابل شناسایی است (شکل ۴). نسل اول اغلب به کلسیت تجزیه شده و دارای بیشترین مقدار میانبار سیال و ادخال است. نسل دوم شامل درشت‌بلورهای برشی شده بوده و نسل سوم برآمده از انحلال دو نسل پیشین است. نسل چهارم آپاتیت نیز بیشتر طی دگرسانی‌ها (بویژه دگرسانی سیلیسی) بصورت ادخال دربرگرفته شده‌اند. نتایج تجزیه دستگاهی نقطه‌ای نزدیک به ۳۰ مورد از آپاتیت‌های منطقه بیانگر غنی شدگی نسبی از عنصر فلوئور (بین ۰٫۵۶ تا ۱٫۱ درصدوزنی) است. مقدار هیدروکسید از ۰٫۱۷ تا ۰٫۹ درصدوزنی متفاوت بوده و کلر نیز در کم‌ترین میزان مشارکت در ساختار بلوری بین ۰٫۰۱۵ تا ۰٫۱ درصدوزنی متغیر است. بر پایه نمودار مثلثی OH-F-Cl (شکل ۵) می‌توان آنها را نام هیدروکسی‌فلوئورآپاتیت نامید [۸].



شکل۴ نسل‌بندی آپاتیت‌ها در بررسی‌های میکروسکوپی نور عبوری: مرحله اول مربوط به فرآیندهای ماگمایی-گرمابی و تجزیه کربناتی بلورها، مراحل دوم و سوم مربوط به برشی شدن و مرحله آخر نیز وابسته به رگچه‌های تاخیری و ایجاد دگرسانی کلسیت-هماتیت و کوارتز هستند. بجز مورد پ همه تصاویر در نور متقاطع تهیه شده‌اند. (Ap: آپاتیت، Cal: کلسیت و Qtz: کوارتز).



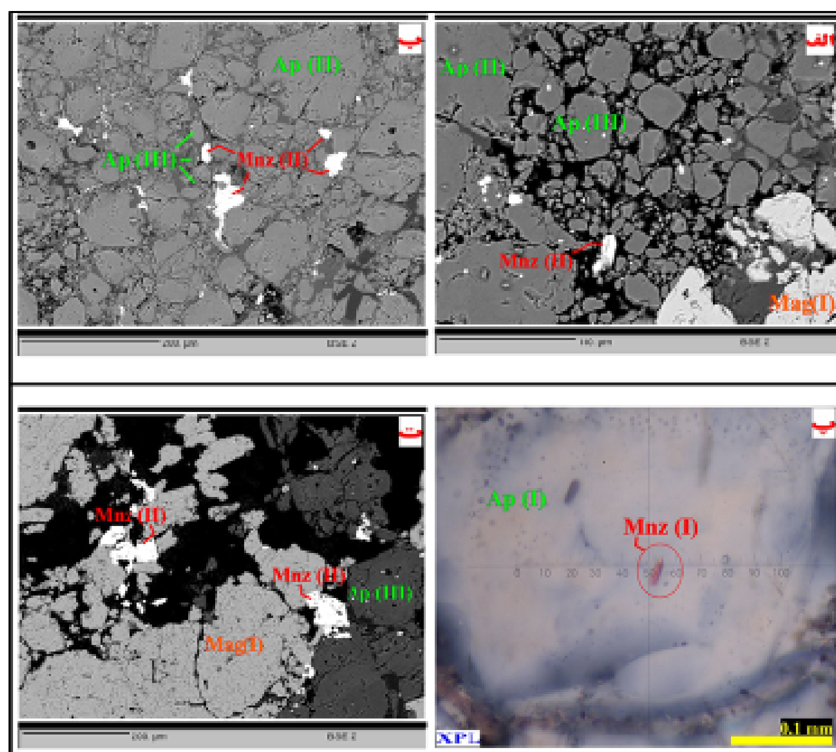
شکل ۵ نمودار مثلثی OH-F-Cl مربوط به آپاتیت‌های کانسار اسفوردی. داده‌ها برگرفته از مرجع [۹] (دایره‌های سبزرنگ) و [۱۰] (دوایر آبی) هستند.

کانی‌شناسی مونازیت

در کانسار اسفوردی کانی‌های خاکی نادر را می‌توان در سه گروه فسفات (آپاتیت، مونازیت و زنوتایم)، کربنات (آلانیت و بریتولیت) و سیلیکات (سینکسایت و باستنازیت) تقسیم نمود و بیشترین حجم بلوری و پراکندگی آن‌ها مربوط به نواحی دارای شکستگی و برشی شده در سنگ میزبان است. کانه مونازیت، (Ce,La,Nd,Th,Y,Dy,Sm)(PO4)، بیشترین پراکندگی را در پهنه کانه‌دار (نوار عدسی شکل آهن-آپاتیت) دارد. بلورهای مونازیت بیشتر بصورت بین‌بلوری و ادخال دیده می‌شوند. رشد بلوری مونازیت نسبت به سایر کانه‌های خاکی نادر بیشتر است. مونازیت‌های نسل اول بصورت ادخال در آپاتیت‌های نسل اول دیده می‌شوند. بلورهای این نسل بیشتر شفاف و دارای رنگ سبز تا زردکم‌رنگ با برجستگی شدید هستند. مونازیت‌های نسل دوم دارای اندازه بزرگ‌تر و فراوانی بیشتر هستند و بیشترین انباشتگی را در مرز بین واحدها بویژه در قسمت‌های به شدت برشی شده دارند (شکل ۶). این کانی بیشترین همراهی را با بلورهای آپاتیت دارد و اندازه بلوری آن‌ها به سمت فرادیواره افزایش یافته است.

شیمی بلور آپاتیت

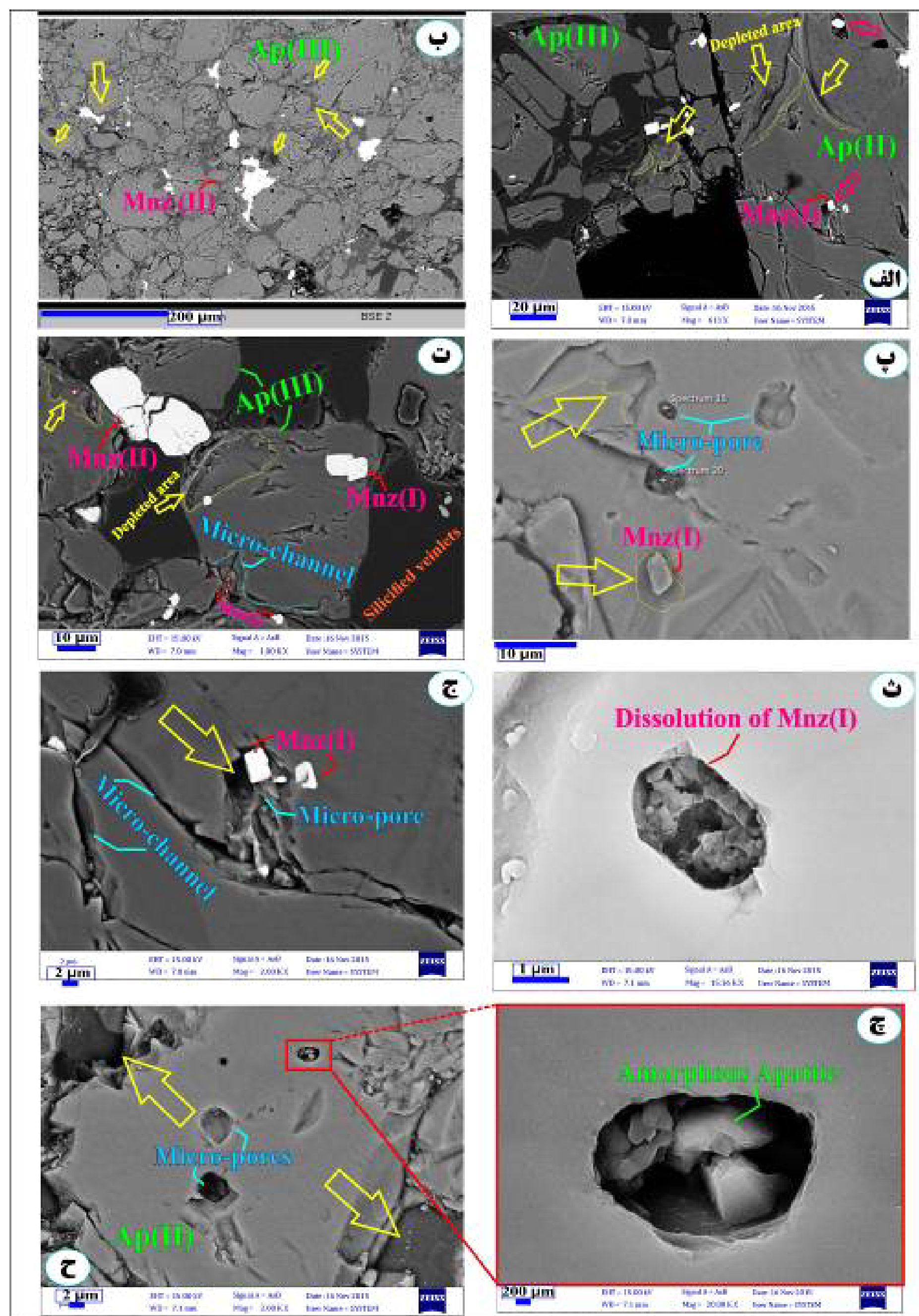
چنان که گفته شد کانی‌هایی چون مونازیت و زنوتایم می‌توانند درون یا بر سطح کانی آپاتیت در نتیجه انتقال جرمی بین سیال دگرسان کننده با بلور بوجود بیایند. توانایی آپاتیت برای تولید چنین فازهای کانیایی به چهار عامل بستگی دارد: ۱) مقدار عناصر خاکی نادر در آپاتیت، ۲) ترکیب کلی آپاتیت، ۳) دما و فشار طی واکنش‌های سیال با کانی و ۴) ترکیب سیال دگرسان کننده [۱۱]. هریک از این عوامل تعیین کننده چگونگی جانشینی، تولید هسته‌های اولیه کانی‌ها و یا تهی و غنی‌شدگی از عناصر خاکی نادر درون آپاتیت‌هاست. شرط مهم و اساسی برای تشکیل هسته‌ها تبادل‌های جرمی بین سیال و کانی (برای مثال ورود کلر، گوگرد، سدیم و سیلیسیم به درون سیال) و آزادسازی عناصر خاکی نادر بدون جابجایی آن‌هاست. دما عامل تعیین کننده موقعیت مکانی تشکیل هسته‌های مونازیت یا زنوتایم است. هسته‌ها در شرایط دما بالا، درون بلور آپاتیت و در شرایط دما پایین در سطح کانی رشد می‌کنند. گستره دما و فشار برای چنین پدیده‌ای ۳۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۵۰۰-۱۰۰۰ مگاپاسکال بوده هرچند در محیط‌های زمین شناسی در شرایط دما و فشاری خارج از این گستره نیز دیده شده است [۱۱].



شکل۶ کانه‌های مونازیت در کانسار اسفوردی: الف، ب و ت) تصاویر BSE از مقاطع نازک صیقلی مربوط به نواحی برشی توده‌های آپاتیت-مگنتیت پهنه آهن‌دار. مونازیت‌های نسل اول بصورت ادخال در آپاتیت نسل اول (مانند تصویر پ در نور متقاطع) و مونازیت‌های نسل دوم بصورت درشت و بین بلوری هستند. (Ap: آپاتیت، Mnz: مونازیت و Mag: مگنتیت).

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

در تصاویر BSE بلورهای آپاتیت، نواحی واکنشی و غیرواکنشی قابل تفکیک از هم هستند (شکل ۷). در این تصاویر، عناصر با وزن اتمی بالاتر بیشترین الکترون بازگشتی را دارند و رنگ روشن‌تری را بوجود می‌آورند؛ این امر تاکنون ابزار مناسبی برای بررسی بلورهای آپاتیت بوده است. در این تصاویر، نواحی بلورهای آپاتیت که در آن واکنش صورت نگرفته و عناصر خاکی نادر که هنوز در ساختار شبکه جای دارند، طیف رنگی روشن‌تری را نسبت به نواحی تهی شده از این عناصر نشان می‌دهند. در کانسار اسفوردی، بلورهای آپاتیت وابسته به پهنه برشی بیشترین میزان واکنش و تهی‌شدگی از عناصر نادر را نسبت به سایر نقاط از خود نشان داده‌اند (شکل ۷).

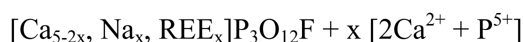


شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ارتباط فضایی بلورهای آپاتیت و مونازیت در اثر محلول‌های دگرسان کننده در کانسار اسفوردی. نشان‌گرهای زردرنگ، نواحی تیره آپاتیت‌ها که از عناصر خاکی نادر تهی شده‌اند را نشان می‌دهند و نشان‌گرهای صورتی به تشکیل بلورهای مونازیت در میکروحفره‌ها اشاره دارند.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

در آپاتیت‌های درشت‌بلور (انواع نسل اول و دوم)، نواحی تیره در راستای شکستگی‌های بلوری، سطوح تورق و نیز لبه بلوری دیده شد. وجود نواحی تیره در راستای شکستگی‌ها بیانگر رخداد دگرسانی‌ها پس از مرحله برشی‌شدگی و اثر نیروهای زمین ساختی هستند. بنابراین بنظر می‌رسد که برشی‌شدگی سبب ایجاد مجاری مناسبی برای عبور محلول‌ها شده است. این در حالی است که در آپاتیت‌های نسل سوم، شکستگی در بدنه بلوری کاهش یافته و بیشتر نواحی واکنشی با سیال‌های گرمابی به لبه‌های بلورهای این نسل محدود شده است. چگونگی توزیع و پراکندگی کانه‌های فسفاتی خاکی نادر بویژه مونازیت‌ها که بیشترین فراوانی و ارتباط را با بلورهای آپاتیت دارند، با نواحی تیره و تهی شده از عناصر خاکی نادر رابطه مستقیم دارند. در بررسی سطح بلورهای آپاتیت کانه زنوتایم به شکل ادخال یافت نشد.

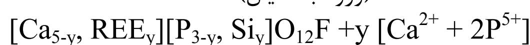
در بررسی‌های انجام شده براساس تصاویر SEM از سطوح آپاتیت‌ها، حفره‌ها و مجاری توخالی بسیاری دیده شد. در این حفره‌ها، بلورهای مونازیت به همراه ذرات بی‌شکل (بیشتر دربردارنده عناصر فسفر و کلسیم) وجود دارند (شکل ۷ ح). بیشتر مونازیت‌ها در بدنه و سطوح آپاتیت‌ها در حفره‌ها و مجاری پراکنده هستند که خود در اثر محلول‌های گرمابی بوجود آمده‌اند. نانو- و یا میکرو- مجراها و منافذ بوجود آمده سبب سهولت در تبادل‌های جرمی و سرعت بخشیدن به فرآیندهای بین سیال واکنش‌دهنده و آپاتیت (در طی چند ساعت تا چند روز) می‌شوند. همچنین، این حفره‌ها جایگاه‌های مناسبی برای هسته‌زایی و رشد بعدی ادخال‌های مونازیت هستند [۱۲] (شکل ۸). بطور کلی، نواحی واکنشی آپاتیت‌ها با سیال‌های درگیر و فرآیندهای همزمان انحلال و ته‌نشینی مربوط به ناهمگونی سطوح بلوری بین نواحی روشن و تیره و در پی آن ایجاد منافذ در نواحی واکنشی است [۱۳]. با تاثیر دگرسانی بر آپاتیت طی واکنش‌های (۲) و (۳)، عناصر Na و Si بطور ترجیحی از ساختار بلوری جدا و وارد سیال می‌گردند. خروج این عناصر از شبکه سبب آزادسازی عناصر خاکی نادر می‌شود و هسته‌زایی هنگامی رخ می‌دهد که میزان آزادسازی بیشتر و انباشتگی عناصر خاکی نادر به حد مورد نیاز برسد [۱۳].


$$[Ca_{5-2x}, Na_x, REE_x]P_3O_{12}F + x\,[2Ca^{2+} + P^{5+}]$$

(خروج از سیال)


$$= Ca_5P_3O_{12}F + xREEPO_4 + x\,[Na^{+}]$$

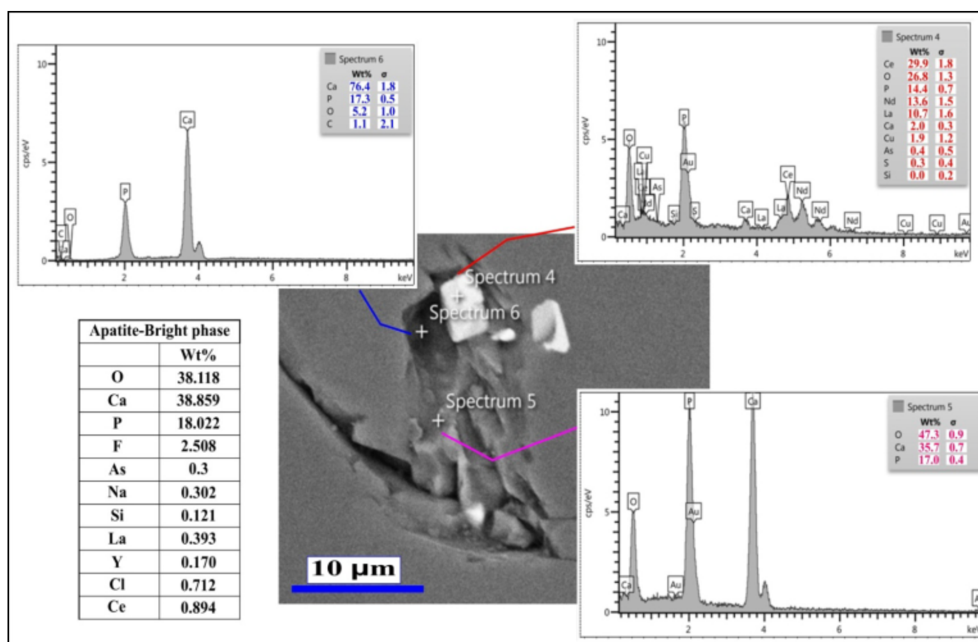
(ورود به سیال)


$$[Ca_{5-y}, REE_y][P_{3-y}, Si_y]O_{12}F + y\,[Ca^{2+} + 2P^{5+}]$$

(خروج از سیال)


$$= Ca_5P_3O_{12}F + y\,REEPO_4 + y\,[Si^{4+}]$$

(ورود به سیال)



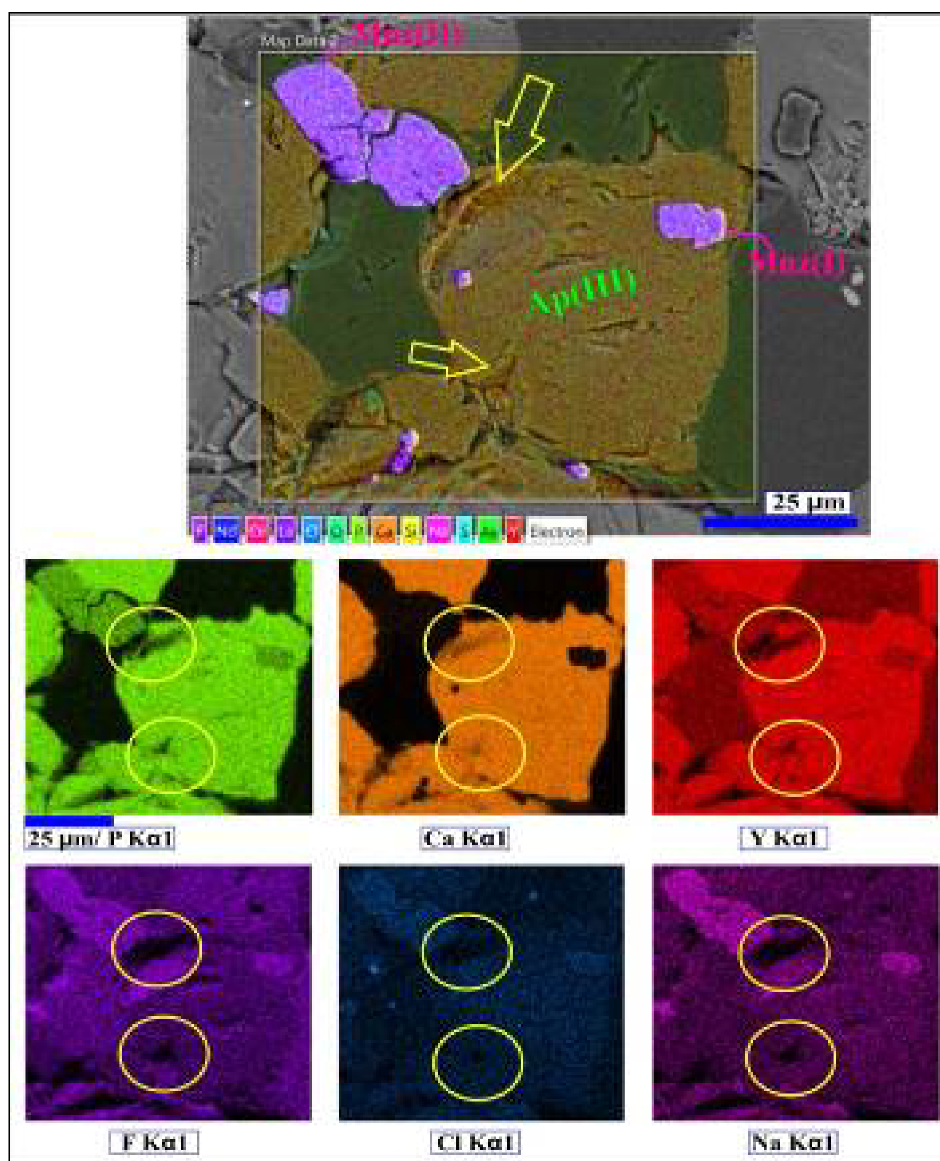
Apatite-Bright phase	
	Wt%
O	38.118
Ca	38.859
P	18.022
F	2.508
As	0.3
Na	0.302
Si	0.121
La	0.393
Y	0.170
Cl	0.712
Ce	0.894

شکل۸ تصویر SEM و طیف‌های EDS از حفره‌های میکرونی در بلورهای آپاتیت نسل دوم. جدول داده‌های برآمده از تجزیه بلورهای آپاتیت بدون دگرسانی را نشان می‌دهد (داده‌های این جدول برگرفته از مرجع [۴]) است. طیف چهارم از کانه مونازیت و طیف‌های پنجم و ششم مربوط به نواحی تیره شستشو یافته هستند.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

شیمی بلور مونازیت

هستک‌زایی مونازیت‌ها در منافذ بلوری آپاتیت‌های اسفوردی سبب رشد بلورها بصورت نیمه‌شکل‌دار تا خودشکل شده است. مونازیت‌ها در این منافذ جهت‌یافتگی مشخصی ندارند و در برخی موارد به موازات محور c آپاتیت‌ها رشد نموده‌اند. در بلورهای آپاتیت، بیشترین تهی‌شدگی در منافذ و مجاری (در کنار بلورهای مونازیت) رخ داده است. بر اساس نتایج تجزیه نقطه‌ای این نواحی، غلظت عناصر خاکی نادر در بیشتر موارد زیر حد تشخیص بوده و اغلب غنی‌شدگی از فسفر و کلسیم صورت گرفته است. در شکل ۹، دو ناحیه تهی شده دیده می‌شوند. ناحیه بالایی در لبه بلور آپاتیت و کنار کانه مونازیت نسل دوم قرار دارد و ناحیه پایین وابسته به میکرومجراهای تشکیل شده در لبه همان بلور است. در نقشه شیمی بلور، نواحی تیره مربوط به تهی‌شدگی از عناصر فسفر، کلسیم، سدیم، فلوئور، کلر و ایتریوم هستند.



شکل۹ نقشه شیمی بلور آپاتیت نسل سوم دارای ادخال کانه مونازیت. نواحی دارای تهی‌شدگی از عناصر با نشانگر و دایره‌های زردرنگ نشان داده شده است.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

مونازیت‌ها به سبب رشد بلوری در میزبان آپاتیت و دریافت عناصر مورد نیاز از شبکه بلوری این کانی، سرانجام ترکیبی را منعکس می‌سازند که مشابه ترکیب اولیه کانی میزبان بوده و الگوی فراوانی عناصر خاکی نادر آن نیز شبیه الگوی اولیه کانی میزبان است [۱۲]. بنابراین، ترکیب آپاتیت‌ها از نظر در برداشتن عناصر اکتینید نیز اهمیت دارد. در طبیعت، فراوانی عناصر توریوم و اورانیوم در فلوئورآپاتیت‌ها کم‌تر از ۱۰۰ppm بوده و بنابراین نسبت Th/U در آن‌ها بیشتر از یک است. در نتیجه مونازیت‌های تشکیل شده از این آپاتیت‌ها دارای مقادیر Th کم‌تر از یک درصد وزنی و U کم‌تر از ۰/۳ درصد وزنی است [۱۱]. این امر نیز سبب تفکیک مونازیت‌های رشد یافته از میزبان آپاتیتی با انواع وابسته به سنگ‌های دگرگونی و ماگمایی (با دارا بودن بیش از ۳ درصد وزنی Th) می‌شود. در هیدروکسی‌فلوئورآپاتیت‌های اسفوردی، مقدار Th و U به ترتیب برابر با ۱۰۷ و ۱۶/۸ ppm بوده و نسبت Th/U در آن ۶/۳۷ است و براساس قاعده بیان شده، این بیانگر ارتباط رشد مونازیت‌ها از سطوح بلوری آپاتیت‌ها در فرآیندهای دگرسانی گرمابی هستند.

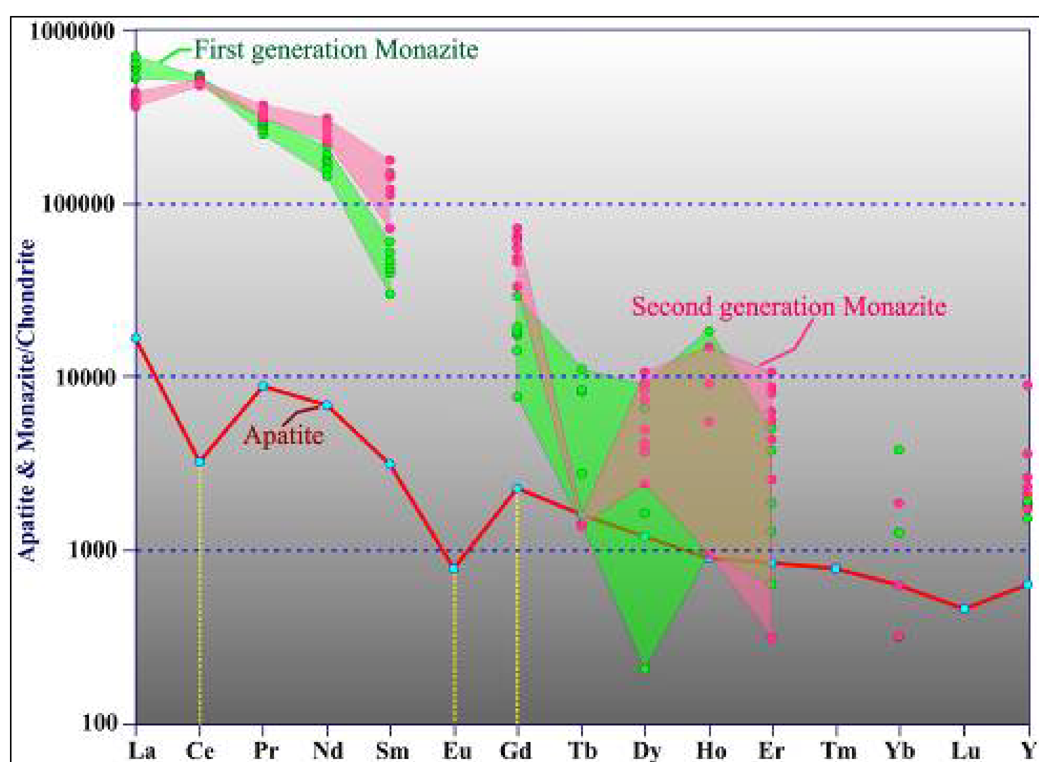
برداشت

چنان که از نمودار عنکبوتی شکل ۱۰ برداشت می‌شود، الگوی غنی‌شدگی عناصر خاکی نادر سبک در مونازیت‌های نسل اول (انواع ادخال در آپاتیت) از الگوی این عناصر در آپاتیت (از نوع نسل دوم) پیروی کرده است. میزان تهی‌شدگی از عنصر سریوم (Ce) در آپاتیت‌ها به طور هماهنگ و معناداری با غنی شدگی و انباشتگی آن در ادخال‌های مونازیت همخوانی دارد که نشانگر تفکیک‌پذیری بیشتر این عنصر از شبکه آپاتیت و ورود آن به درون ادخالهای مونازیت است. غنی‌شدگی نسبی از عنصر گادولینیوم (Gd) در دو کانه آپاتیت و مونازیت نیز نشان می‌دهد که مقدار ذخیره عنصر گادولینیوم در آپاتیت جهت تغلیظ و ورود به شبکه ساختاری مونازیت به حد کافی بوده است.

با توجه به شکل ۱۰ [۱۴، ۱۵]، میزان اختلاف در غلظت عناصر خاکی نادر سبک کمترین بوده و در عناصر خاکی نادر متوسط و سنگین به ترتیب افزایش یافته است. اختلاف بسیار در غلظت عناصر خاکی نادر سنگین و عدم تغلیظ آن‌ها در کانه مونازیت به سبب طبیعت این کانی در عدم پذیرش عناصر با شعاع یونی کوچکتر بوده و در بسیاری موارد، تهی‌شدگی از این عناصر در ساختار بلوری مشهود است. از طرف دیگر، مونازیت‌های نسل دوم (انواع بین بلوری) نیز الگوی نسبتاً مشابه نسل اول نشان می‌دهند (نوار صورتی در نمودار شکل ۱۰)، با این تفاوت که میزان غنی‌شدگی از عنصر لانتانیوم (La) و تا حدی سریوم کم‌تر است. این الگو بیانگر تفکیک‌پذیری بیشتر عناصر خاکی نادر سبک در مونازیت‌های نسل اول نسبت به انواع نسل دوم است. این امر را می‌توان به متفاوت بودن میزان نزدیکی کانه‌های مونازیت نسل اول و دوم به منبع تامین عناصر مورد نیاز (بلورهای آپاتیت) و میزان دسترسی به عناصر حل شده از شبکه بلوری کانه میزبان نسبت داد.

شباهت الگوی توزیع عناصر خاکی نادر در هر دو نسل کانه‌های مونازیت با آپاتیت قابل تامل بوده و گویای یک خاستگاه مشترک برای تامین عناصر مورد نیاز است. در شکل ۷ ج، جایگاه ادخال کانه مونازیت در آپاتیت نشان داده شده که در اثر شستشوی بعدی در حضور محلول‌های مسبب دگرسانی از بلور آپاتیت خارج گردیده و منبع تامین عناصر مورد نیاز جهت رشد کانه‌های مونازیت نسل دوم شده است. بنابراین، نسل دوم کانه مونازیت از انحلال و ته‌نشینی دوباره نسل اول بوجود آمده است. شواهد رخداد این پدیده را می‌توان در سه مورد بررسی کرد: ۱. رشد و گسترش شبکه بلوری کانه‌های مونازیت و زنوتایم بصورت بین بلوری با تحلیل و مصرف ادخال‌های کوچکتر مونازیت و در نتیجه کاهش تعداد ادخال‌ها در نسل‌های بعدی کانی آپاتیت، ۲) رشد بین بلوری مونازیت و زنوتایم با مگنتیت و ۳) گردش بعدی سیال‌های گرمابی، شستشوی بلورهای مونازیت و زنوتایم و تشکیل بلورهای آلانیت در کنار کانی‌های سیلیکاتی [۱۳، ۱۶]. همه این موارد برای کانسار اسفوردی صدق کرده و بنابراین در مرحله برشی‌شدگی محلول‌های گرمابی طی شستشوی انواع نسل اول و دوم آپاتیت، منجر به تحلیل ادخال‌های مونازیت نسل اول نیز شده است. چنین سیالی دربردارنده منبع عظیمی از عناصر خاکی نادر سبک و سنگین جهت تشکیل کانه‌های مونازیت (نسل دوم) در مجاری خالی و بصورت بین بلوری بوده است.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]



شکل۱۰ نمودار عنکبوتی مقادیر عناصر خاکی نادر بهنجار شده در کانه‌های آپاتیت و مونازیت‌های نسل اول و دوم (داده‌های مربوط به کانه مونازیت برگرفته از مرجع [۱۴] بوده و برای بهنجارسازی مقادیر، از داده‌های مرجع [۱۵] استفاده شده است). در این نمودار، پهنای نوارهای سبز و صورتی بیانگر میزان تغییرات در غلظت هریک از عناصر خاکی نادر است. هرچه غلظت عناصر در نمونه‌های مختلف مونازیت به هم نزدیک باشد، پهنای نوار و میزان تغییرات کم‌تر بوده و هر چه پهنای نوار افزایش یافته اختلاف در غلظت عناصر بیشتر بوده است.

مراجع

[1] Elliott JC, Wilson RM, Dawker SEP, *“Apatite structure, JCPDS international center for diffraction data”*, Advances in X-ray analysis, (2002), Vol.45.

[2] Roeder P.L, Mac Arthur D, Ma X.P, Palmer G.R, Mariano A.N, *“Cathodoluminescence and microprobe study of rare earth elements in apatite”*, American mineralogist, (1987), 72:801-811.

[3] Harlov D.E., Förster H.-J., Schmidt C., *“High P-T experimental metasomatism of a fluorapatite with significant britholite and fluorellestadite components: Implications for LREE mobility during granulite-facies metamorphism”*, Mineralogical Magazine, (2003), 67, 61–72.

[4] Mousivand F., Rastad E., Meffre S., Peter JM., Mohajjel M., Zaw K., Emami MH., *"Age and tectonic setting of the Bavanat Cu–Zn–Ag Besshi-type volcanogenic massive sulfide deposit, southern Iran”,* Miner Deposita 47, (2012) , 911–931.

[5] Ramezani J., Tucker R.D., *”The Saghand region, central Iran: UPb geochronology, petrogenesis and implications for Gondwana tectonics“,* American Journal of Science, v. 303,(2003), p. 622–665.

[6] Torab F.M., Lehmann B., *“Magnetite-apatite deposits of the Bafq district, Central Iran: apatite geochemistry and monazite geochronology ”*, Mineralogical magazine; Vol.71(3); (2007), pp.347-363.

[7] Torab F.M, *“Geochemistry and metallogeny of magnetite-apatite deposits of the Bafq mining district, central Iran”,* PhD thesis, Technical university of Clausthal (2008) 131p.

[8] Iranmanesh S., *“Investigation on REE distribution pattern and study of rare earth minerals at Esfordi magnetite-apatite deposit, Bafq area, Yazd province”,* Master thesis, Reaserch

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.695]

institute for earth science, geological survey of Iran, (2014), 195p.

[9] Torab F.M, Lehmann B, *"Magnetite-apatite deposits of the Bafq district, Central Iran: apatite geochemistry and monazite geochronology",* Mineralogical magazine (2007) Vol.71(3); pp.347-363.

[10] Boomeri M., *"Rare earth minerals in Esfordi magnetite-apatite, Bafq district*", Geoscience scientific quarterly journal, Vol.85 (2012), pp. 71-82.

[11] Harlov D.E, Förster H.J, *"Unraveling the history of high-grade rocks: what apatite may tell us?",* journal of the Czech geological society, (2003) p.59-60.

[12] Harlov D.E, Wirth R, Förster H.J, *"An experimental study of dissolution reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite",* Contrib mineral petrol, (2005) 150 p; 268-286.

[13] Harlov D.E, *"Apatite: A fingerprint for metasomatic processes",* Elements magazine, (2015) 11: 171-176.

[14] Jami M., *"Geology, Geochemistry and evolution of the Esfordi phosphate-iron deposit, Bafq area, central Iran"*, PhD thesis, University of New South Wales, (2005) 355 p.

[15] McDonough WF., Sun SS., *"The composition of the earth",* Chem Geol, (1995) 120: 223–253.

[16] Jonsson E., Nilsson KP., Hallberg A., Högdahl K., *"Palaeopreoterozoic apatite-iron oxide deposits of the Grängesberg area: Kiruna-type deposits in central Sweden"*, In: Nakrem HA, Harstad, AO, Haukdal G (eds.), NGF abstracts and proceedings,(2010) 1: 88-89.